med 125

Verhalten des pH der Haut nach Anwendung von Feinseifen und Syndets

von

HELGA BERG

1962

Aus der Dermatologischen Abteilung des
Allg. Krankenhauses Heidberg, Hamburg-Langenhorn
Chefarzt: Prof. Dr. med. G. Hopf

Verhalten des pH der Haut nach Anwendung von Feinseifen und Syndets.

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Medizin
der Medizinischen Fakultät der Universität Hamburg

vorgelegt von
Helga Berg
aus Oschersleben/Bode

Hamburg 1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Angenommen von der Medizinischen Fakultät der Universität Hamburg am: 2o.11.1962

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Universität Hamburg

Dekan: Prof.Dr.Dr.R.Janzen
Referent: Prof.Dr.G.Hopf
Korreferent: Prof.Dr.Dr.J.Kimmig

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Inhalt:

	Seite
Einleitung und Problemstellung	2
Methodik	6
Untersuchungsergebnisse	10
I. Leerwertmessungen	10
II. Verschiebung durch den Waschvorgang	10
III. Regeneration des pH	16
IV. Klinisch feststellbare Wirkung der Syndets auf die Haut	17
Diskussion der Ergebnisse	18
Bedeutung der pH-Verschiebung	25
Zusammenfassung	31
Literatur-Verzeichnis	33

Abb. 1 und 2 am Schluß des Textes.

Einleitung und Problemstellung.

Die durch H e u ß bekannte Messung der H-Ionenkonzentration der Hautoberfläche gehört seit den grundlegenden und weitreichenden Untersuchungen S c h a d e s und M a r c h i o n i n i s zu den Standard-Methoden über die Prüfung der Hautfunktion. S c h a d e und M a r c h i o n i n i prägten den Ausdruck des "Säuremantels" der Haut, über dessen physiologische Bedeutung und chemische Schutzfunktionen sie auf Grund ihrer Versuchsergebnisse eingehende Betrachtungen anstellten. Seit dieser Zeit wurde die H-Ionenkonzentration als chemische Grenzphase zwischen Außen- und Innenwelt immer wieder in ihrer Abhängigkeit von Umweltfaktoren sowie physiologischen Gegebenheiten untersucht.
Eine ausführliche "Topographie" des Säuremantels stammt noch von M a r c h i o n i n i , ebenso stellten B l a n k , J a c o b i , D r a i z e , H e r r m a n n - B e h r e n d t - u. F l o r e n t i n e Vergleichsuntersuchungen verschiedener Körperstellen bzw. verschiedener Altersgruppen an. Die Einwirkung von Seifen und Bädern wurde durch J a c o b i , S z a k a l l , P e u k e r t , S c h n e i d e r , M a y e r , L o t m a r u.a. geprüft. C z e t s c h - L i n d e n w a l d untersuchte vielerlei Umweltfaktoren (Wasser, chem. Reinigungsmittel, Seifen, Laugen, Satina, Praecutan, Salben - und vor allem die unterschiedlichsten Be-

triebsverhältnisse). Neuerdings stellten H e i n k e und H e r r m a n n Beziehungen zwischen dem pH der Haut und der H-Ionenkonzentration der Luft in Krankenzimmern her. A r b e n z hat in einer ausführlichen Zusammenfassung die wesentlichsten Untersuchungsergebnisse gegenübergestellt und durch eigene Messungen unter den verschiedensten Gesichtspunkten ergänzt.

Im Zusammenhang mit der Betonung des Säuremantels wurde die Fähigkeit der Epidermis, Alkali zu neutralisieren, untersucht (B u r c k h a r d t) und ebenso zu einer gängigen Funktionsprobe ausgearbeitet. B u r c k h a r d t beschäftigte sich eingehend auch mit dem Alkaliekzem, das als toxische Schädigung der Haut auf häufigen Kontakt mit alkalischen Noxen besonders im Maurergewerbe und bei Hausfrauen auftrat. Er fand bei Patienten mit Alkaliekzem sowohl eine verlangsamte Alkalineutralisation als auch eine verminderte Alkaliresistenz. So lag es nahe, die Hautschädigung als reine Alkaliwirkung zu deuten, und von allen Seiten wurde die Anwendung von alkalifreien Waschmitteln empfohlen, die man nach den genannten Beobachtungen für hautschonender hielt. Diese Auffassung wurde gefördert durch die heute als falsch erkannte Vorstellung, dass die Seifenschädigung bei Ekzematikern an das Hydrophile Alkali der Seifen gebunden sei. Die damals entwickelten Präparate Satina und Praecutan sind die Vorläufer der späteren syn-

thetischen waschaktiven Substanzen (Detergents). In der Folgezeit setzte eine stürmische Entwicklung der Syndets ein, die die Feinseife aus ihrer beherrschenden Stellung verdrängten.

Heute unterscheidet man an oberflächenaktiven Substanzen ihrer Chemie nach

anionaktive Kolloidelektrolyte,
kationaktive Kolloidelektrolyte und
nichtionogene Micellkolloide.

Die anionaktiven Verbindungen stellen die größte Gruppe dar. Sie umfassen die Carboxyl-Alkaliseifen, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate und Alkylverbindungen mit komplexen hydrophilen Gruppen, wie z.B. das Ölsäuremethyltaurid (Igepon T), Ölsäurelysalbinat (Lamepon) u.ä.

Die kationaktiven Verbindungen zeichnen sich durch ein grenzflächenaktives Kation aus und enthalten überwiegend ein fünfwertiges Stickstoffatom. Sie sind von hoher biologischer Wirksamkeit, spielen als Waschrohstoffe aber nicht eine so große Rolle.

Die nichtionogenen Micellkolloide dissoziieren in wässriger Lösung nicht und entfalten ihre Grenzflächenaktivität durch eine Häufung von hydrophilen Gruppen.

Die meisten Waschrohstoffe enthalten Alkylbenzolsulfonate, weiter sulfierte Alkohole, Ester, Äther (wie Fettalkoholsulfate, Fettsäuremonoglyceridsulfate, Fettsäurekondensationsprodukte) oder auch Kombinationen mehrerer Gruppen. Es läßt sich auch ein Anstieg der nichtionogenen Verbindungen verzeichnen (L a u x) .

In der letzten Zeit nehmen die synthetischen Seifen auch in Form fester Stücke gegenüber den bisher dominierenden Feinseifen an Bedeutung zu (L a u x) , eine Entwicklung, die von Amerika ausgehend auch auf Europa übergreift. Im Zusammenhang mit der Entwicklung und Anwendung dieser ungezählten neuen chemischen Verbindungen ist ihre Wirkung auf die menschliche Haut von besonderem Interesse und Gegenstand zahlreicher hautphysiologischer Untersuchungen. Da die synthetischen waschaktiven Substanzen auf jeden beliebigen pH-Wert eingestellt werden können, ist ihre günstige Wirkung auf den Säuremantel ein wichtiges Moment, das immer wieder hervorgehoben wird. Im Rahmen dieser Problematik haben wir uns die Aufgabe gestellt, die Einwirkung der Syndets auf die H-Ionenkonzentration der Haut im Vergleich zur Feinseife zu untersuchen. Da sie wegen ihrer stärkeren Oberflächenaktivität tiefer in die Haut dringen und ebenso die freien Inhaltsstoffe der Hornschicht (Aminosäuren, nucleogene Substanzen) leichter herauslösen, war die Frage nach ihrer tatsächlichen pH-Verschiebung offen.

Unsere Fragestellung war folgende:

1.) Wie verhalten sich Syndets, Feinseifen und Mischpräparate bezüglich der pH-Verschiebung durch den Waschvorgang?

2.) In welcher Zeit und in welcher Abhängigkeit findet eine Regeneration des ursprünglichen pH-Wertes statt?

3.) Zeigt sich bei längerem Gebrauch eine unterschiedliche Beeinflussung der Hautfunktion?

4.) Wie werden die Syndets subjektiv vertragen?

Methodik.

Unsere Untersuchungen erstreckten sich auf 90 männliche und weibliche Probanden im Alter zwischen 17 und 79 Jahren mit gesunder Haut an den oberen Extremitäten, an denen wir 6.700 pH-Messungen durchführten.
Wir wählten für die pH-Messungen drei wohldefinierte Punkte, die Ellenbeuge, die Unterarmmitte volar und das Zentrum der Handinnenfläche. Durch wiederholte Voruntersuchungen stellten wir fest, dass durch Kennzeichnung diese Punkte auch tatsächlich wieder auffindbar waren.
Wir führten unsere pH-Messungen mit einer Schottschen Glaselektrode aus sowie einer Calomel-Bezugselektrode, die einem Knick-pH-Meter (Type 51) angeschlossen waren. Das Gerät wurde täglich neu geeicht mit Pufferlösung "Merck" pH 3,0, pH 5,0 und pH 7,0. Die Skaleneinteilung gibt Abstände von 0,05 pH-Einheiten an, durch Interpolieren erreicht man eine Meßgenauigkeit von 0,01 pH. Ein Temperatur-Regler ist dem pH-Meter eingebaut. *
Die Vorteile der Glaselektroden-Messung wurden von verschiedenen Untersuchern bereits betont (B l a n k , A r b e n z , S z a k a l l) , so dass wir hierauf nicht näher eingehen wollen. Ebenso wurde auf breiterer Basis ein Vergleich der Meßergebnisse, die mit Glaselektroden gewonnen wurden, mit solchen von Chinhydron-Elektroden vorgenommen (S c h i r r e n).

* Für die Einweisung in die Meßmethodik danke ich Herrn Dr. J. F ü h r (Chem.Inst. A.K. Heidberg).

Der Gang unserer Untersuchung war folgender: Zuerst erhoben wir den Leerwert an den oben bezeichneten drei Punkten eines Unterarms auf ungereinigter Haut, d.h. die Versuchspersonen hatten sich etwa 5 Stunden nicht gewaschen. Zur Messung befeuchteten wir die Haut mit 1 Tropfen Aqua dest. Ergab sich wegen schlechter Benetzbarkeit kein eindeutiger Meßwert, so verzichteten wir auf die Messung. A r b e n z hat in solchem Fall die Haut mit Äther gereinigt und erhielt dann eindeutige Ausschläge. Da wir jedoch generell ohne Vorbehandlung der Haut den pH-Wert ermittelten, verzichteten wir auf diese Maßnahme.

Sodann wuschen sich die Probanden unter fließendem Wasser in unserer Gegenwart den betreffenden Arm mit einer bestimmten Feinseife bzw. einem Syndetstück, wurden angehalten 30 Sekunden gut zu spülen und ließen den Arm an der Luft trocknen. Unsere Überlegung dabei war die, möglichst alltagsnahe Seifenbelastungen bzw. Waschvorgänge zu verfolgen. Dabei mag sicherlich die subjektive Handhabung des Waschvorgangs eine Rolle spielen, doch gleicht sich dieser eventuelle Fehler in einer größeren Anzahl von Untersuchungen aus, und die Mittelwerte repräsentieren einen guten Durchschnitt. Sofort nach der Wäsche haben wir die Messung an den gleichen drei Unterarmstellen wiederholt und hiermit die pH-Verschiebung durch den Waschvorgang erfaßt. Die Regeneration des ursprünglichen pH-Wertes verfolgten

wir durch Messungen nach 60 und 120 Minuten.
Bei allen Probanden führten wir die gleichen Messungen eine Woche lang durch. Wir wollten hiermit gleichzeitig feststellen, ob eine pH-Verschiebung durch den Dauergebrauch von Syndetstücken erfolgt und wie die klinische Verträglichkeit ist.
Die Probanden benutzten während der Dauer der Untersuchungszeit nur die betreffende Feinseife bzw. das Syndetstück, verwandten keinerlei Hautcremes und dergleichen.
Mittels dieser Methode prüften wir 12 verschiedene Feinseifen- bzw. Syndetstücke, die unten näher aufgeführt sind. Auf jedes Stück entfallen 6 - 10 Probanden, die während einer Woche gemessen wurden.
Vergleichende Untersuchungen wurden vor und nach Wasserwaschung mit kaltem und warmem Leitungswasser, vor und nach Alkohol- sowie Äther-Abwaschung angestellt.

Die geprüften "Seifen":

FEINSEIFEN

1) Cadum - Fettsäure-Alkalisalz, pH 9,8
2) Elida - Fettsäure-Alkalisalz, pH 9,8
3) C-D - Fettsäure-Alkalisalz, pH 9,5

SYNDETS

4) Dowell - Ölsäuremethyltaurid + Stearinsäure, pH 7,3
5) Sibonet - Ölsäuremethyltaurid + Stearinsäure, pH 7,6
6) rie - Fettalkoholsulfat + Stearinsäure, pH 5,1

7) Pid - Fettalkoholsulfat + Stearinsäure, pH 7,2
8) Test - Fettalkoholsulfat + Ölsäuremethyltaurid, pH 8,0
9) Sebopona fest - Gemisch v. Fettalkoholsulfaten, pH 6,4

MISCHPRÄPARATE

10) Zest - Fettalkoholsulfat + Seife, pH 9,0
11) Libelle - Fettalkoholsulfat + Ölsäuremethyltaurid + Seife, pH 8,7
12) Lyril - Ölsäuremethyltaurid + Seife, pH 8,5

Der pH-Wert wurde von gesättigten Lösungen, in denen noch feste, ungelöste Seifenpartikel vorhanden waren, gemessen.

Untersuchungsergebnisse.

I. Unsere Leerwert-Messungen ergaben einen Überblick über die mittleren pH-Werte der Hautoberfläche am Unterarm. Die ermittelten Durchschnittswerte von jeweils 600 Messungen sind folgende:

für die Ellenbeuge	pH 5,10 - 5,90
für die Unterarmmitte volar	pH 5,60 - 6,60
für die Handinnenfläche	pH 5,20 - 5,70

Beim gleichen Individuum findet man durchaus schwankende pH-Werte und keine Konstanz um einen Mittelwert herum. Die Differenzen von Messungen an verschiedenen Tagen betragen bis zu 2,0 pH-Einheiten im Extremfall. Schwankungen im Bereich von 1,0 pH-Einheiten sind häufig. Bei einigen Probanden dagegen beobachtet man ein deutliches Festhalten an einem bestimmten Wert mit nur geringfügigen Abweichungen um 0,10 - 0,20.
Trockene Haut, die wir hauptsächlich unter den alten Versuchspersonen, verbunden mit einer gewissen Atrophie, fanden, zeigt durchschnittlich höhere pH-Werte (bis zum Neutralpunkt heran) als gut funktionierende Haut der jüngeren Probanden.

II. Verschiebung durch den Waschvorgang:
Wir konnten nach dem oben beschriebenen Waschvorgang folgende pH-Verschiebungen ermitteln:

a) Die Wasserwäsche mit kaltem Leitungswasser verursacht praktisch keine Beeinflussung des pH-Wertes.

Wir maßen im Durchschnitt von 200 Messungen vorher pH 5,43 - nachher pH 5,52.

b) Weitere Vergleichsuntersuchungen mit warmem Leitungswasser, bei denen wir die Probanden den Arm 30 sec. in Wasser von 37° C. baden ließen, ergaben im Durchschnitt von 167 Messungen pH 5,15 vor dem Waschvorgang und pH 5,26 nachher.

c) Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Alkohol (70 %), bei dem sich ein geringfügiges Absinken des pH-Wertes ergibt: Vorher pH 5,52 - nachher pH 5,29.

d) Auch die Ätherabwaschung ruft keine nennenswerte pH-Verschiebung hervor. Die Mittelwerte liegen bei pH 5,56 vorher und pH 5,41 nachher.

e) Prüfung waschaktiver Substanzen in Stückform. In Tab. 1 haben wir die Durchschnittswerte von je 18 bis 63 Messungen unserer 12 "Seifen"-Stücke zusammengefaßt. Es sind hier die drei angegebenen Hautpunkte des Unterarms aufgeführt mit den Werten vor der Waschung, sofort danach, eine Stunde und zwei Stunden später.

Tab. 1

	mittlere pH-Werte von		
1) Ø von 30:	Ellenbeuge	U.arm	Handinnenfl.
vor dem Waschen	5,65	6,15	5,61
sof.n.d.Waschen	7,41	7,30	6,95
1 Std. später	6,41	6,56	5,77
2 Std. später	6,01	6,25	5,43
2) Ø von 41:			
vor dem Waschen	5,49	6,24	5,46
sof.n.d.Waschen	7,36	7,38	6,72
1 Std. später	6,44	6,70	5,79
2 Std. später	5,97	6,42	5,44
3) Ø von 35:			
vor dem Waschen	5,98	6,66	5,25
sof.n.d.Waschen	7,24	7,49	6,36
1 Std. später	6,72	6,93	5,36
2 Std. später	6,22	6,61	5,20
4) Ø von 42:			
vor dem Waschen	5,72	5,87	5,49
sof.n.d.Waschen	6,19	6,16	5,95
1 Std. später	5,70	5,56	5,37
2 Std. später	5,50	5,46	5,23
5) Ø von 50:			
vor dem Waschen	5,37	5,91	5,31
sof.n.d.Waschen	6,14	6,43	5,76
1 Std. später	5,68	6,03	5,48
2 Std. Später	5,43	5,89	5,33
6) Ø von 63:			
vor dem Waschen	5,32	5,61	5,28
sof.n.d.Waschen	5,81	5,89	5,62
1 Std. später	5,52	5,57	5,28
2 Std. später	5,35	5,49	5,19
7) Ø von 50:			
vor dem Waschen	5,24	5,64	5,22
sof.n.d.Waschen	5,76	6,02	5,58
1 Std. später	5,38	5,58	5,24
2 Std. später	5,16	5,40	5,09
8) Ø von 53:			
vor dem Waschen	5,66	6,16	5,62
sof.n.d.Waschen	6,32	6,67	6,21
1 Std. später	5,85	6,23	5,71
2 Std. später	5,59	6,03	5,53

	mittlere pH-Werte von		
9) Ø von 44:	Ellenbeuge	U.arm	Handinnenfl.
vor dem Waschen	5,50	5,81	5,22
sof.n.d.Waschen	6,24	6,20	5,66
1 Std. später	5,85	5,88	5,29
2 Std. später	5,65	5,74	5,19
10) Ø von 18:			
vor dem Waschen	5,64	6,40	5,73
sof.n.d.Waschen	6,53	6,89	6,30
1 Std. später	5,74	6,18	5,59
2 Std. später	5,41	5,97	5,52
11) Ø von 48:			
vor dem Waschen	5,11	5,75	5,30
sof.n.d.Waschen	6,56	6,85	6,37
1 Std. später	5,67	6,13	5,65
2 Std. später	5,32	5,75	5,33
12) Ø von 36:			
vor dem Waschen	5,14	5,69	5,26
sof.n.d.Waschen	6,46	6,45	5,98
1 Std. später	5,48	5,81	5,31
2 Std. später	5,18	5,48	5,14

Die Abb. 1 zeigt die graphische Darstellung dieser Werte, aus der die Verschiebung durch den Waschvorgang sowie die Regeneration des pH-Wertes nach 1 - 2 Stunden klar ersichtlich ist.

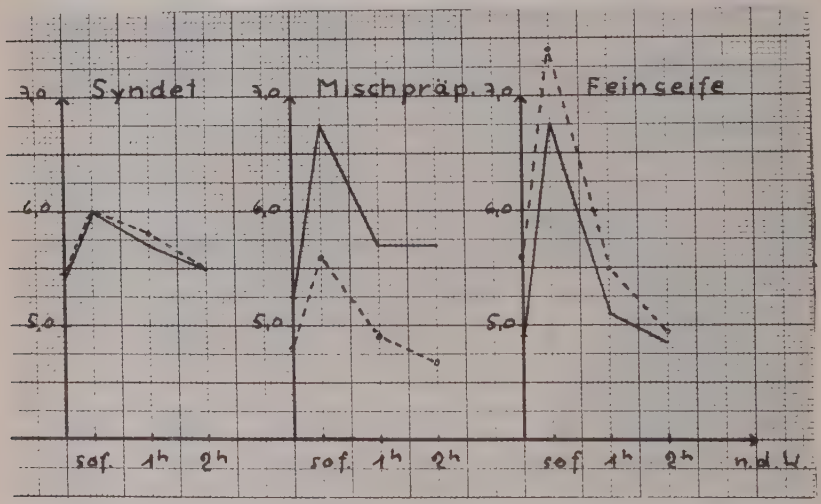
Fassen wir die einzelnen Gruppen zusammen, so ergibt sich folgende mittlere pH-Verschiebung für

		Ellenbg.	U.arm	Handfl.
Feinseifen:	1)	1,76	1,15	1,34
	2)	1,87	1,14	1,26
	3)	1,26	0,83	1,11
im Mittel:			1,30	
Syndets:				
Igepon + Stearinsäure	4)	0,47	0,29	0,46
	5)	0,77	0,51	0,45
FAS + Stearinsäure	6)	0,49	0,28	0,34
	7)	0,52	0,38	0,36
FAS + Igepon	8)	0,66	0,51	0,59
FAS-Gemisch	9)	0,74	0,39	0,44
im Mittel:			0,48	
Mischpräparate:				
FAS + Seife	10)	0,89	0,49	0,57
FAS + Igepon + Seife	11)	1,45	1,10	1,07
Igepon + Seife	12)	1,32	0,76	0,72
im Mittel			1,01	

Obige Mittelwerte lassen eindeutig den Unterschied zwischen den drei Gruppen erkennen. In der Verschiebung des pH-Wertes durch den Waschvorgang stehen die Seifen an erster Stelle, es folgen die Mischpräparate, während die reinen Syndetstücke den geringsten Anstieg verursachen.

Einige typische Kurven seien für die einzelnen Syndets

und Feinseifen in der Abb. 2 dargestellt. Wir sehen den Verlauf bei dem gleichen Probanden über eine Woche lang. Auch hier erkennt man an dem flacheren bzw. steileren Kurvenverlauf, um welch ein Seifenstück es sich handelt. Zur besseren Übersicht sollen nachstehend alle drei Gruppen in einer charakteristischen Kurve eines zweistündigen Waschvorganges nebeneinander gezeigt werden.



Die signifikante pH-Verschiebung bei den Feinseifen ist durch die steil ansteigende Kurve charakterisiert. Im Gegensatz dazu resultiert aus dem geringen pH-Anstieg nach einer Syndetwaschung nur eine sehr flach verlaufende Kurve mit überschießender pH-Regeneration. Die Mischpräparate (Feinseife und Syndet) nähern sich in ihrem Kurvenverlauf eher den Seifen mit steilem Anstieg.

Die Frage der pH-Beeinflussung durch Syndets oder Feinseifen bei längerer Anwendung läßt sich dagegen nicht zweifelsfrei beantworten. Einige Kurven (bei den Stücken Pid, Test, Sebopona) lassen eine fallende Tendenz der Ausgangswerte erkennen, andere dagegen nicht. Entsprechend verhält es sich bei den Feinseifen, die z.T. ein Ansteigen des pH-Ausgangswertes verursachen. Deutlich ist diese Beobachtung bei zwei weiblichen Probanden, die sich vor unserer Untersuchung mit einem Syndetstück wuschen und nach erfolgter Feinseifen-Wäsche höhere pH-Ausgangswerte erkennen ließen. Im Übrigen ist auch hier das Verhalten unterschiedlich.

III. Regeneration des pH:

Im Durchschnitt sind die Ausgangswerte nach 2 Stunden wieder erreicht. Zum Teil ist dieses bereits nach 1 Stunde geschehen, und es finden sich dann nach 2 Stunden noch etwas niedrigere Werte als zu Anfang. Auch hierüber gibt uns die Tab. 1 genaue Auskunft. Bei den Feinseifen beobachtet man in der Ellenbeuge und z.T. auch am Unterarm nach 2 Stunden noch höhere pH-Werte als zu Anfang. In diesen Fällen sind die ursprünglichen Werte auch nach 3 Stunden noch nicht wieder erreicht.

Man sieht eine eindeutige Abhängigkeit der Regeneration von der Höhe der pH-Verschiebung durch den Waschvorgang und andererseits vom Funktionszustand der Haut. So

beobachten wir bei altersatrophischer, trockener Haut eine Verlangsamung der pH-Regeneration. Die gleiche Verzögerung finden wir bei einem jungen Mann mit sehr schwieligen Handinnenflächen. Auch hier sind die Ausgangswerte nach 2 Stunden nicht erreicht.

IV. Klinisch feststellbare Wirkung der Syndets auf die Haut:

Bei unseren Probanden, welche verschiedene Syndets anwendeten, fanden sich nach wiederholten Waschversuchen durch eine Woche sowie Gebrauch zur alltäglichen Waschung keinerlei Hautirritationen. Lediglich in drei Fällen (je einer aus Gruppe 6, 7 und 8) war eine mäßige Austrocknung der Haut etwa 3 Tage nach Anwendung der Syndets festzustellen. Die Austrocknung erreichte jedoch nur ein Ausmaß bis zu geringer trokkener Schüppchenbildung und Entstehung einer rauhen Haut. In keinem Fall wurde die Haut rissig, und die Versuchspersonen konnten die Syndets ungestört weiter anwenden. Trotz Fortsetzung der Waschversuche wurde nach einigen Tagen die übliche Durchfettung wieder erreicht. Subjektiv gaben die Probanden im allgemeinen nach Gebrauch des Syndetstücks ein Wohlgefühl an, die Haut war zumeist glatter und weicher - oder zumindest unverändert.

Diskussion der Ergebnisse.

Die an unseren hautgesunden Probanden erhobenen Durchschnittswerte der H-Ionenkonzentration der Hautoberfläche liegen im Rahmen der von vielen anderen Untersuchern angegebenen Werte (Czetsch-Lindenwald, Jacobi, Schneider, P. W. Schmidt, Sharlit und Scheer, Blank, Draize, Arbenz, Lotmar, Schirren u. a.) und bestätigen deren Ergebnisse. Ähnlich wie Schneider finden wir einen Großteil unserer Meßwerte in dem Bereich zwischen pH 4,2 und 4,7, doch erhöhen sich die Mittelwerte auf Grund der nicht selten erhobenen Messungen zwischen pH 6,0 und 7,0. Genauso wie die oben angeführten Untersucher konnten wir nicht die extrem sauren Werte von Schade und Marchionini zwischen 3,0 und 5,0 finden, obwohl wir auf ungereinigter Haut gemessen haben und andererseits auch nicht die Achselhöhlen und sog. intertriginösen Partien (die physiologischen Lücken des Säuremantels) in unseren Messungen berücksichtigten. Wir erhielten praktisch keinen Wert unter 4,0, und auch diese Grenzwerte sind selten. Peukert und Szakall liegen mit ihren Mittelwerten etwas höher als wir (5,4 - 6,0 bzw. um 6,4), doch mißt Szakall eine zunehmende Säuerung bis herab zur Barriere (4,5).

Er erklärt die höheren pH-Werte der Hautoberfläche durch die Einwirkung des Schweißes, der ein Anionendefizit aufweist und dessen Kationen mit den freien Aminosäuren der Hornschicht Salzbindungen eingehen.

Betrachten wir den pH-Sprung durch den Waschvorgang in seiner Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, so erhellt eindeutig der Zusammenhang mit dem pH der Seife. Naturgemäß bedeutet hier die Verwendung von Feinseifen eine größere Alkalibelastung und Neutralisationsarbeit. Abhängig ist diese Belastung von der Menge des verbrauchten Waschmittels sowie von der Intensität des Spülens, was J a c o b i besonders betont hat. Die Praxis zeigt jedoch, dass im allgemeinen schlecht gespült wird und dadurch die Alkalibelastung unnötig groß ist. Der pH-Sprung nach dem Waschvorgang resultiert also im Wesentlichen aus dem aufgezogenen Waschmittelfilm, der sich, wie wir an einigen ergänzenden Untersuchungen beobachteten, z.B. durch eine Essigsäure-Spülung neutralisieren läßt. Andererseits steigt die Alkalibelastung durch eine Natriumcarbonat-Spülung, die wir an den Waschvorgang angeschlossen haben. Der pH-Sprung ist entsprechend höher, obwohl eine zweite Spülung mit Aqua dest. vorgenommen wurde. Untersuchungen über das Haftvermögen von Waschrohstoffen auf der menschlichen Haut und Tex-

tilfasern wurden von H o p f und B u r - m e s t e r mittels radioaktiv markierter Grundsubstanzen durchgeführt, wobei sich eine deutlich stärkere Haftung bei tierischen Fasern zeigte und sich auf der Haut noch 5 Tage nach der Wäsche Reste der Waschrohstoffe nachweisen ließen. Auch diese Ergebnisse weisen auf die Wichtigkeit des Spülens hin. Bei den überwiegend neutral eingestellten Syndets haben wir keine Alkalibelastung, allerdings eine Differenz zwischen dem Oberflächen-pH und dem des Waschmittels. Die pH-Verschiebung wird durch die Herauslösung wasserlöslicher saurer Inhaltsstoffe bewirkt, und wir messen hernach den pH-Wert des Keratins bzw. den Oberflächenfilm des betreffenden Waschmittels.

Entsprechend unseren Erwartungen haben wir nach der Feinseifenwäsche die größte pH-Verschiebung, im Mittel um 1,0 bis 2,0 pH-Einheiten. Entgegen den Angaben von S z a k a l l , der über eine pH-Verschiebung von 1,0, nicht über den Neutralpunkt hinausgehend, berichtet, liegen unsere Messungen nach der Seifen-Wäsche häufig jenseits des Neutralpunktes. Diese Differenz mag daher rühren, dass wir möglichst naturgetreue Waschvorgänge verfolgten, bei denen die Versuchspersonen nach Belieben Seife verwandten und unter fließendem Leitungswasser spülten.

Schließt man an den Waschvorgang ein längeres Wasserbad an, so sind die pH-Sprünge deutlich geringer. Die pH-Verschiebung nach der Wäsche mit einem Syndetstück liegt zwischen 0 und 1,0 - im Durchschnitt unter 0,5 pH-Einheiten. Die Haut behält also im Wesentlichen ihr saures Milieu und ist keiner so großen Neutralisierungsarbeit ausgesetzt.
Beachtenswert sind die relativ großen pH-Verschiebungen durch die Mischpräparate - im Mittel 1,01 - bei denen sich die Alkalibelastung für die Haut ebenso deutlich bemerkbar macht wie bei Feinseifen.

Verfolgen wir jetzt über 2 Stunden die Regeneration des Oberflächen-pH, so finden wir auch bei den Syndets die Ausgangswerte rascher erreicht, und zwar überwiegend bereits nach einer Stunde. Allerdings gibt es Ausnahmen, die darauf hinweisen, dass die Regeneration nicht nur von der ursprünglichen pH-Verschiebung abhängig ist, sondern auch von der Tiefenwirkung der oberflächenaktiven Substanz. Wegen ihrer ausgeprägten Netz- und Emulgierwirkung entwickeln die Syndets auf der Haut ein erhebliches Eindringungsvermögen, womit gleichzeitig eine intensive Herauslösung von lipoid- und wasserlöslichen Inhaltsstoffen der Hornschicht verbunden ist. Somit wirken die synthetischen waschaktiven Substanzen stärker entfettend als

Feinseifen, eröffnen tiefere Hornschichten und wirken mit ihren Sulfatgruppen z.T. denaturierend auf die Eiweißkörper (R u f).
Setzen wir voraus, dass die H-Ionenkonzentration der Hautoberfläche durch freie Aminosäuren, Hauteiweißkörper und Schweißprodukte repräsentiert wird, so ergibt sich bei bestimmten Syndets - vorwiegend bei Sulfaten - eine Störung in der Regeneration, weil die Eiweißkörper blockiert sind und die sauren Inhaltsstoffe auch aus den tieferen Hornschichten entfernt wurden, wodurch der Nachschub sistiert.

Die Angaben über die pH-Regeneration nach Feinseifen-Wäsche sind in der Literatur ziemlich divergent. Unsere Messungen ergaben, dass nach 2 Stunden überwiegend die Ausgangswerte wieder hergestellt waren, doch fanden wir auch noch etwas höhere Werte nach 2 Stunden. Die gleichen Ergebnisse teilen C z e t s c h - L i n d e n w a l d , S c h n e i d e r , M a y e r u.a. mit.
Wesentlich kürzere Regenerationszeiten mißt S z a k a l l mit 30 Min., erheblich längere geben P e u k e r t , J a c o b i , A r b e n z und L o t m a r an. Zu beachten ist aber, dass es sich bei den Waschvorgängen der letztgenannten Untersucher größtenteils um längerdauernde Bäder handelt. Hierbei

findet natürlich eine stärkere Quellung der Hornschicht statt und andererseits eine intensivere Extraktion von Inhaltsstoffen. Übereinstimmend ist bei fast allen Untersuchern die Feststellung, dass bereits nach einer Stunde der wesentlichste Anteil des pH-Sprungs wieder ausgeglichen ist. Welche Rolle die Hautregion spielt, zeigt die Tatsache, dass sich in der Handinnenfläche die Unterschiede zwischen den Feinseifen, Syndets und Kombinationspräparaten bezüglich der pH-Verschiebung und besonders der -Regeneration weitgehend verflachen. Die Gründe hierfür mögen einerseits ein gründlicheres Spülen sein, andererseits aber imponierte uns die gut durchblutete Handinnenfläche immer wieder als Ort einer besonderen Funktionstüchtigkeit und Regenerationsfreudigkeit. Welche Bedeutung dabei den Schweißdrüsen zukommt, läßt sich nicht ohne weiteres sagen.

Unsere Vergleichsuntersuchungen mit Wasser, Äther und Alkohol haben praktisch keine pH-Verschiebung ergeben. Einstimmig berichten S h a r l i t u. S c h e e r , C z e t s c h - L i n d e n w a l d , S z a k a l l , L i n c k e , B l a n k , A r b e n z u.a. über die gleichen Erfahrungen mit Äther, Alkohol, Benzin. Unsere Feststellung steht aber im Widerspruch zu der Angabe J a c o b i s , dass der "Säuremantel" mit

Wasser abwaschbar sei. Die Aussagen hierüber widersprechen sich - und es bleibt zu berücksichtigen, dass längerdauernde Bäder einen Anstieg des pH-Wertes verursachen (A r b e n z , L o t m a r u.a.). Dies ist wohl nur so erklärlich, dass die H-Ionen-Konzentration nicht durch einen Oberflächenfilm von Talg- und Schweißprodukten gegeben ist, sondern durch nicht ohne weiteres herauslösbare saure Valenzen der Epidermis hervorgerufen wird (Keratin, nucleogene Inhaltsstoffe von S z a k a l l , Aminosäuren), die erst durch eine längere Extraktion oder durch stärker oberflächenaktiv wirkende Stoffe herausgelöst werden.

Im übrigen resultiert bei unseren Warmwasser-Versuchen der mittlere minimale Anstieg von 0,11 pH-Einheiten aus recht unterschiedlichen Einzelwerten. Wir konnten teilweise einen Anstieg bis zu 2,0 pH-Einheiten registrieren und andererseits einen entsprechenden Abfall. Unsere Untersuchungen sprechen in diesem Fall nur für die breite Streuung der möglichen pH-Verschiebungen, und die Ursache für diese unterschiedlichen Reaktionen müßte in weiteren Untersuchungen abgeklärt werden. Sicher bedeutet ein Wasserbad von 30 Sekunden keine wesentliche Störung des sog. "Säuremantels der Haut".

Die Tatsache, dass Fettlösungsmittel wie Äther den

pH-Wert nicht verändern, veranlaßte A r b e n z bei seinen Untersuchungen, die Haut mit Äther zu reinigen, wenn manchmal kein leitender Kontakt möglich war.

Bedeutung der pH-Verschiebung.

Stellen wir uns die Frage, inwieweit die pH-Verschiebung durch den Waschvorgang bedeutsam ist, so müssen wir uns als erstes darüber klar werden, welche Funktionen mit der H-Ionenkonzentration der Hautoberfläche verbunden sind.

Der Begriff des "Säuremantels" der Haut wurde von S c h a d e u. M a r c h i o n i n i geprägt, und zwar auf Grund ihrer auffallend sauren Meßergebnisse. Im Zusammenhang damit untersuchte M a r c h i o n i n i mit verschiedenen Mitarbeitern die antimikrobielle Wirkung des sauren Schweißes, stellte Bakterienkulturen in Abhängigkeit vom Haut-pH her und betonte die bakterielle Abwehrkraft des "physiologischen Säuremantels". Auch zog er eine Ansäuerung der intertriginösen Hautpartien zur Bekämpfung von Pilzerkrankungen heran.

Seit diesen eingehenden Untersuchungen M a r c h i o n i n i s und seiner Mitarbeiter gilt die H-Ionenkonzentration der Hautoberfläche als chemischer Schutz gegenüber Mikroorganismen im Sinne einer

Selbstdesinfektion.

Verschiedene Wissenschaftler haben sich immer wieder mit dem Problem der Keimabwehr der normalen Haut befaßt und die baktericide Wirksamkeit auf bestimmte Substanzen zurückgeführt. Heute stehen sich folgende drei Faktoren gegenüber: Die Fettsäuren aus dem Hautoberflächentalg, besonders die niedermolekularen Fraktionen sowie die ungesättigten höhermolekularen Fettsäuren, die in ihrer Wirksamkeit gegenüber Bakterien eine deutliche Abhängigkeit vom pH zeigen, d.h. besonders aktiv im pH-Bereich von 3,0 bis 5,0 sind, wie M i e s c h e r durch seine Interessanten Versuche dargestellt hat.
Andererseits haben P a s c h e r und R ö c k l das Wasserlösliche der obersten Hornschichten (Sammelschabsel-Eluat) in seiner Keimhemmung geprüft und ebenfalls eine Hemmung des Bakterienwachstums gefunden.
Drittens kommt L a m m e r s zu dem Ergebnis, dass die glykolytischen Produkte der Standortflora die Keimabwehr bedingen.
Bei allen drei Theorien über die Bakterienabwehr spielt jedenfalls der pH-Wert eine Rolle - sei es unterstützend, wie bei den Fettsäuren, oder seien es die sauren Inhaltsstoffe selbst, die eine Keimhemmung verursachen.
Neuere Untersuchungen von F i s c h e r über den

Einfluß des Hautschweißes und des pH auf das Wachstum hautpathogener Pilze zeigten hingegen, dass diese sich im pH-Bereich um 5,0 üppig entwickelten und durch den Schweiß keinerlei Wachstumshemmung erfuhren.

Erkennen wir hiermit grundsätzlich die Bedeutung des "physiologischen Säuremantels" bzw. der "Pufferschutzhülle", wie S z a k a l l sagt, so richtet sich unsere zweite Frage auf die Dauer der Störung dieses Gleichgewichtes. Wie wir oben gesehen haben, ist nach durchschnittlich einer Stunde der größte Anteil des pH-Sprungs wieder ausgeglichen. Es wird also unter gewöhnlichen Alltagsbelastungen die kurzfristige pH-Verschiebung bei einer gesunden, funktionstüchtigen Haut kaum zu einer bemerkenswerten Störung des biologischen Milieus führen. Anders liegen die Verhältnisse bei stärkeren, häufigeren Belastungen, denen Hausfrauen, Wäscherinnen, ärztliches Pflegepersonal u.a. Berufsgruppen ausgesetzt sind. Für diesen Personenkreis hat die Haut zwischen den einzelnen Belastungen nicht genügend Zeit, ihr ursprüngliches Milieu wiederherzustellen. Inwieweit jedoch diese Änderung des Oberflächen-pH eine Schädigung der Haut hervorruft, ist nicht sicher zu sagen. C z e t s c h - L i n d e n w a l d fand nämlich bei seinen ausgedehnten Betriebs- und Umweltuntersuchungen die Hautkranken zu-

meist unter den pH-Normalen, nicht dagegen unter den Extremisten nach beiden Seiten hin.

Dagegen spielt hier wieder ein zweites Problem eine wichtige Rolle - die Alkaliempfindlichkeit, die mittels der Alkalineutralisation und Alkaliresistenz nach B u r c k h a r d t erfaßt wird, jedoch eine weitgehende Unabhängigkeit von der aktuellen Oberflächenreaktion zeigt. Gerade das Alkaliekzem bzw. die Empfindlichkeit ekzematös veränderter Haut gegenüber Seifen stellten ja das Bedürfnis nach alkalifreien Waschmitteln dar.

Ob man die Syndets aber den Feinseifen ganz allgemein vorziehen soll, können wir nicht von einer einzigen Hautfunktion her beurteilen, nämlich der günstigen Wirkung auf die H-Ionenkonzentration der Hautoberfläche.

Daneben haben die synthetischen waschaktiven Substanzen auf Grund ihrer größeren Kapillaraktivität eine erheblichere Tiefenwirkung zur Folge. Es tritt somit eine stärkere Entfettung der Haut ein als nach einer üblichen Seifenwäsche. Z.T. wird in der Literatur sogar eine Denaturierung der Hornschichteiweißkörper angegeben (R u f). Auseinandergehend sind hingegen die Beobachtungen über die Reizwirkungen von Syndets, die

im allgemeinen jedoch nicht häufiger auftreten als nach Feinseifen. Eine ausgezeichnete Zusammenstellung der unterschiedlichen Untersuchungsergebnisse findet sich bei S t ü p e l und S z a k a l l . Wesentlich ist auch die Frage der verwendeten Rohstoffe., wobei bekannt ist, dass die Abkömmlinge der Laurinsäure - seien es Seifen oder seien es synthetische waschaktive Stoffe - besonders leicht zu Irritationen führen (s. E m e r y u. E d w a r d s , S c h ä d e l u. S c h n e i d e r , K r ö p e r , C z e t s c h - L i n d e n w a l d , S c h u l z u. R o s e , D a w e k e).

Einige Vorteile der Syndetanwendung ergeben sich noch in Schmutzbetrieben, weil hier die größere Waschaktivität eine besondere mechanische Belastung der Haut durch den Waschvorgang ersetzt. Interessante Betriebsuntersuchungen in großem Rahmen hat kürzlich H.G. S c h w a r z durchgeführt, der u.a. darauf hinweist, dass bei den Syndets auftretende Reizwirkungen nach ein paar Tagen abklingen, er spricht geradezu von einer "Gewöhnung" an die Syndets. Einen ähnlichen Vorgang der Gewöhnung beobachteten wir im klinischen Gebrauch der synthetischen Stückseifen, indem anfangs auftretende Austrocknungserscheinungen der Haut nach kurzer Zeit wieder verschwanden.

Allgemein gesehene medizinische Vorteile der Syndet-

waschung hat K e i n i n g zusammengestellt, unter denen besonders die antibakterielle und antimykotische Wirksamkeit hervorzuheben sind.

Die Frage, ob Syndet- oder Seifen-Waschung darf also nicht zu eng gestellt werden. Immer muß sie von dem Faktor her beurteilt werden, der speziell im Vordergrund steht. Die pH-Verschiebung ist nur ein Teilgeschehen im Zusammenhang der physiologischen Funktionszustände.

Zusammenfassung.

Wir führten an 90 hautgesunden Probanden im Alter von 17 - 79 Jahren 6.700 pH-Messungen mittels einer Schottschen Glaselektrode vor und nach bestimmten Waschprozeduren durch.
Sinn der Untersuchung war eine Gegenüberstellung der pH-Verschiebung durch Seifen- und Syndetwaschung.
Erwartungsgemäß lag die mittlere pH-Verschiebung nach Anwendung von Alkaliseifen wesentlich höher (1,30 pH-Einh.) als nach Syndetwaschung (0,48 pH-Einh.). Dazwischen lag der mittlere Wert der Kombinationspräparate (1,01 pH-Einh.).
Äther, Alkohol sowie kaltes und warmes Leitungswasser beeinflußten den sog. Säuremantel nicht.

Abhängig ist die pH-Verschiebung vom Alkalitätsgrad der Seife sowie vom Spülvorgang. Man mißt nach der Waschung auf der Haut verbliebene Alkalireste, die die sauren Valenzen der Hornschicht blockieren. Hieraus resultiert eine Verschiebung bis zum Neutralpunkt und darüber hinaus. Die Wiederherstellung des ursprünglichen Milieus erfolgt nach einer Seifen- und auch Syndetwaschung im Durchschnitt nach zwei Stunden. Der wesentlichste Anteil des pH-Sprungs ist bereits nach einer Stunde ausgeglichen. Eine erhebliche Alkalibelastung ergibt sich also nur für be-

stimmte Berufsgruppen, die dauernd mit Seifen in Berührung kommen. Hier empfiehlt sich, besonders bei alkaliempfindlicher Haut, die Anwendung von Syndets. Auf die keimhemmende Wirkung des sog. Säuremantels und die weniger starke Beeinflussung durch Syndets wurde hingewiesen. Andererseits muß die stärkere Entfettung durch die Syndets gegen die Alkalibelastung durch Feinseifen abgewogen werden. Hautreizungen durch die Syndetanwendung sahen wir in keinem Fall.

Literatur - Verzeichnis

1) Arbenz, H.: Dermatologica 105, 333 (1952)

2) Blaich, W. u. U. Gerlach: Fette, Seifen... 57, 33 (1955)

3) Blank, J.H. : J. invest. Dermatol. 2, 67,75,231, 235 (1939)

4) Blank, J.H. : J. invest. Dermatol. 21, 259 (1953)

5) Bober, H. : Fette, Seifen ... 53,548 (1951)

6) Bormann, F.v. u. E. Blatz : Fette, Seifen ... 57, 605 (1955)

7) Burckhardt, W. : Arch. f. Dermat. + Syph. 173, 155, 162 (1935)

8) Burckhardt, W. : Dermatologica 94, 73 (1947)

9) Carrié, C. + H. Neuhaus : Arch. f. Dermat. + Syph. 193, 170 (1951)

10) Carrière, G. : Fette, Seifen ... 59, 976 (1957)

11) Czetsch-Lindenwald, H.v. : Fette, Seifen ... 47, 401, (1940)

12) Czetsch-Lindenwald, H.v. : Arch. f. Gewerbepathol. Gewerbehygiene 10, 491, (1941)

13) Czetsch-Lindenwald, H.v. : Fette, Seifen ... 60, 48 (1958)

14) Daweke, H. : Arch. f. klin. exp. Derm. 209, 520, (1959)

15) Döll, W. : Fette, Seifen ... 58, 778, (1956)

16) Fischer, A. : Inaug. Diss., Berlin 1959 - Waschmittelwirkung u. Alkalineutralisationsvermögen

17) Fischer, E. : Dermatologica 118, 197 (1959)

18) Goette, E. u. J.J. Herzberg : Fette, Seifen ... 58, 31 (1956)

19) Goette, E. u. J.J. Herzberg : Fette, Seifen ...59, 747 (1957)

20) Goette, E. u. W. Kling : Fette, Seifen ... 59, 820 (1957)

21) Greither, A. u. H. Kleinschmitt : Fette, Seifen.. 54, 272, (1952)

22) Haensel, W. u. A. Szakall : Fette, Seifen ... 53, 337 (1951)

23) Heinke, E. u. R. Herrmann : Arch. f. Dermat. + Syph. 193, 294 (1951)

24) Herrmann, F. : Arch. f. Dermat. + Syph. 200, 33 (1955)

25) Hoffmann, H. : Fette, Seifen ... 60, 367 (1958)

26) Hopf, G. : Arch. f. Dermat. + Syph. 171,301 (1935)

27) Hopf, G. : Fette, Seifen ... 54, 89 (1952)

28) Hopf, G. u. J. Burmeister : Fette, Seifen ... 55, 178 (1953)

29) Jacobi, O. : Dermat. Wschr. 115, 733 (1942)

3o) Jacobi, O. : Fette, Seifen ... 56, 928 (1954)

31) Kaden, R. : Fette, Seifen ... 59, 977 (1957)

32) Keining, E. : Dermat. Wschr. 140, 1245 (1959)

33) Koehler, H. : Fette, Seifen ... 59, 351 (1957)

34) Krüger, H. : Fette, Seifen ... 60, 369 (1958)

35) Kuhn, O. : Arch. f. klin. exp. Derm. 203, 311 (1956)

36) Lammers, Th. : Fette, Seifen ... 60, 40 (1958)

37) Laux, K. : Fette, Seifen ... 60, 934 (1958)

38) Linser, P. : Arch. f. klin. Med. 80, 201 (1904)

39) Lotmar, R. : Dermatologica 118, 12 (1959)

40) Marchionini, A. u. H. Schade : Klin. Wschr. 7, 12 (1928)

41) Marchionini, A. : Arch. f. Dermat. + Syph. 158, 290 (1929)

42) Marchionini, A. u. W. Hausknecht : Klin. Wschr. 17, 663 (1938)

43) Marchionini, A., R. Schmidt u. J. Kiefer : Klin. Wschr. 17, 736 (1938)

44) Marchionini, A. u. R. Schmidt: Klin. Wschr. 17, 773 (1938)

45) Mayer, P. : Inaug. Diss., Freiburg 1941 - Die Beeinflussung der Wasserstoffionenkonzentration der Haut durch einige Hautreinigungsmittel.

46) Meinicke, K. : Arch. f. klin. + exp. Derm. 211, 370 (1960)

47) Meinicke, K. : Fette, Seifen ... 62, 107 (1960)

48) Meyer, G. : Fette, Seifen ... 58, 239 (1956)

49) Mildner, H. : Inaug. Diss., Köln 1951 - "Die Wirkung der gebräuchlichsten Wasch- und Putzmittel auf die gesunde und kranke menschliche Haut."

50) Miescher, G. : Arch. f. Dermat. + Syph. 200, 53 (1955)

51) Moncorps, C. : Fette, Seifen ... 52, 482 (1950)

52) Neuhaus, H. : Fette, Seifen ... 53, 552 (1951)

53) Ottenstein, B. : Arch. f. Dermat. + Syph. 191, 116 (1950)

54) Peukert, L. : Fette, Seifen ... 52, 415, (1950)

55) Peukert, L. : Hautarzt 2, 170 (1951)

56) Röckl, H. u. G. Pascher : Arch.f.klin. exp. Derm. 210, 531 (1960)

57) Rothman, St. : Arch. f. Dermat. + Syph. 200, 23 (1955)

58) Ruf, H. : Fette, Seifen ... 52, 300, 352 (1950)

59) Schade, H. u. A. Marchionini : Mch. med. Wschr. 1927, 1435

60) Schade, H. u. A. Marchionini : Arch. f. Dermat. + Syph. 154, 690 (1928)

61) Schmitz, A. : Fette, Seifen ... 55, 10 (1953)

62) Schmitz, A. : Fette, Seifen ... 56, 592 (1954)

63) Schneider, W. : Inaug. Diss., Gießen 1936 - Methodisches zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration auf der lebenden menschlichen Haut in Bezug auf die Einwirkung von Seifen.

64) Schneider, W. : Fette, Seifen ... 55, 309 (1953)

65) Schneider, W. : Fette, Seifen ... 59, 38 (1957)

66) Schneider, W. u. M. Schädel : Dtsch. med. Wschr. 74, 1191 (1949)

67) Schneider, W. u. H. Schuleit : Arch. f. Dermat. + Syph. 193, 434 (1951)

68) Schneider, W. u. H. Tronnier : Fette, Seifen ... 60, 372 (1958)

69) Schnitzler, M. : Arch. f. Gewerbepathol. 10, 422 (1941)

70) Schnorr, O. : Arch. f. Gewerbepathol. 10, 409 (1941)

71) Schönfeld, W. : Dtsch. med. Wschr. 74, 1078 (1949)

72) Schulz, K. H. u. G. Rose :,Arch. f. klin. exp. Derm. 205, 254 (1957)

73) Schirren, C.G. : Arch. f. Dermat. + Syph. 197, 73, (1953)

74) Sharlit, H. u. M. Scheer : Arch. f. Dermat. + Syph. 7, 592 (1923)

75) Spier, H. W. u. G. Pascher : Arch. f. Dermat. + Syph. 200, 59 (1955)

76) Spier, H. W. u. G. Pascher : Arch. f. klin. exp. Dermat. 201, 181 (1955)

77) Stüpel, H. : Fette, Seifen ... 54, 321, 555 (1952)

78) Stüpel, H. u. A. Szakall : "Die Wirkung von Waschmitteln auf die Haut" - Hüthig-Verlag, Heidelberg 1957 .

79) Szakall, A. : Fette, Seifen ... 52, 171 (1950)

80) Szakall, A. : Fette, Seifen ... 53, 399 (1951)

81) Szakall, A. : Arch. f. klin. exp. Dermat. 201, 331, (1955)

82) Szakall, A. u. H. Neuhaus : Fette, Seifen ... 53, 284 (1951)

83) Tronnier, H. u. H. Bussius : Arch. f. klin. exp. Dermat. 205, 586 (1957)

84) Weber, G. : Fette, Seifen ... 60, 42 (1958)

85) Weber, G. : Fette, Seifen ... 62, 105 (1960)

Herrn Prof. Dr. med. G. H o p f
möchte ich für die Überlassung des
Themas recht herzlich danken.

Lebenslauf.

Am 14. November 1931 wurde ich als 2. Tochter des praktischen Arztes Rolf Köthner und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Döring, in Oschersleben/Bode geboren. Von 1938 - 1941 besuchte ich die Volksschule, von 1941 - 1949 die Städtische Oberschule für Jungen, Oschersleben/Bode, an der ich im Juli 1949 die Reifeprüfung ablegte.
Wegen meiner bürgerlichen Herkunft wurde ich in der Ostzone zum Studium nicht zugelassen und ging hierauf nach Hamburg, wo ich bis 1953 im Großhandel als Kontoristin arbeitete.
Im Sommersemester 1953 konnte ich in Hamburg das medizinische Studium beginnen und legte hier auch im August 1955 die ärztliche Vorprüfung ab. Daraufhin besuchte ich ein Semester die Universität München, verbrachte das 2. und 3. klinische Semester in Innsbruck und beendete mein Studium wiederum in Hamburg. Am 15. Dezember 1958 bestand ich in Hamburg die ärztliche Prüfung.
Wegen einer Erkrankung konnte ich meine Medizinal-Assistentenzeit erst im März 1960 beginnen und fing mit der praktischen Tätigkeit in der Hautklinik des A.K. Heidberg an.
Im März 1961 habe ich geheiratet.

Helga Berg, geb. Köthner.